

**ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR**

Patent Number: JP11352710

Publication date: 1999-12-24

Inventor(s): TAKASHITA YOSHIORI; MIYAUCHI MASATO

Applicant(s): SHARP CORP

Requested Patent: JP11352710

Application  
Number: JP19980160365 19980609

Priority Number  
(s):

IPC Classification: G03G5/06; G03G5/06; G03G5/06; C08K5/3467; C08L67/02; C08L69/00; G03G5/05;  
G03G5/05; G03G5/147

EC Classification:

Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an electrophotographic photoreceptor having high durability and high sensitivity to a light in near infrared region as well as excellent in other potential characteristics by using a crystalline oxotitanyl phthalocyanine having extremely high sensitivity in a long wavelength region.

**SOLUTION:** This electrophotographic photoreceptor uses a crystalline oxotitanyl phthalocyanine, a charge transfer material such as an enamine compd. and a binder such as a polycarbonate resin. The crystalline oxotitanyl phthalocyanine is expressed by the formula and shows 9.4 or 9.7 max. diffraction peak of a Bragg angle ( $2\theta \pm 0.2$  deg.) in an X-ray diffraction spectrum and 7.4 deg., 9.4 deg., 9.7 deg. and 27.3 deg. diffraction peaks. In the formula, X is hydrogen atom, a halogen atom, an alkyl group or an alkoxy group and m is an integer of 0 to 4.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-352710

(43)公開日 平成11年(1999)12月24日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
G 0 3 G 5/06	3 7 0	G 0 3 G 5/06	3 7 0
	3 1 3		3 1 3
	3 2 2		3 2 2
C 0 8 K 5/3467		C 0 8 K 5/3467	
C 0 8 L 67/02		C 0 8 L 67/02	

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 28 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平10-160365	(71)出願人	000005049 シャープ株式会社 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
(22)出願日	平成10年(1998)6月9日	(72)発明者	嵩下 佳織 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ ャープ株式会社内
		(72)発明者	宮宇地 真人 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ ャープ株式会社内
		(74)代理人	弁理士 小池 隆彌

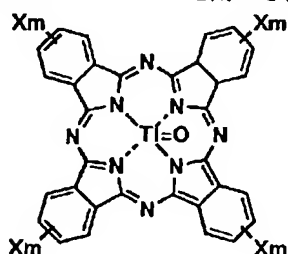
(54)【発明の名称】 電子写真感光体

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 長波長域での感度が著しく高い結晶型オキソチタニルフタロシアニンを用いて、近赤外域の光に高感度且つ他の電位特性にも優れた高耐久性の電子写真感光体を提供する。

【解決手段】 下記一般式(1)で表され、X線回折スペクトルにおいてブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) $9.4^\circ$ もしくは $9.7^\circ$ に最大回折ピークを示し、かつ、 $7.4^\circ$ 、 $9.4^\circ$ 、 $9.7^\circ$ 、 $27.3^\circ$ に回折ピークを示す結晶型オキソチタニルフタロシアニンと、エナミン系化合物などの電荷輸送物質およびポリカーボネート樹脂などのバインダーを用いた電子写真感光体。

(式中、Xは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、あるいはアルコキシ基を表し、mは0から4の整数を表す。)



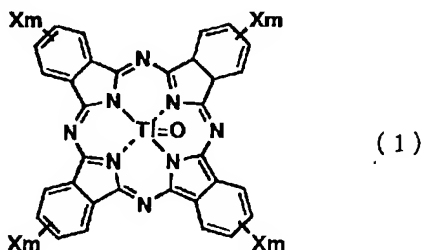
(1)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表わされ、X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )

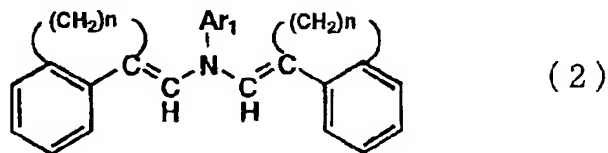
9.4°に最大回折ピークを示し、かつ少なくとも、7.4°、9.7°、27.3°に回折ピークを示す結晶型オキソチタニルフタロシアニンと、エナミン系化合物、ヒドラゾン系化合物、スチリル系化合物、ジスチリル系化合物及びブタジエン系化合物の少なくとも1種とを含有することを特徴とする電子写真感光体。

## 【化1】



(式中のXは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、あるいはアルコキシ基を表し、mは0から4の整数を表す。)

【請求項2】 前記一般式(1)で表わされ、X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )



(式中、Ar<sub>1</sub>は、置換基を有してもよいアリーレン基、置換基を有してもよい複素環基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよい複素環アルキル基、nは2~4の整数である。)

9.7°に最大回折ピークを示し、かつ少なくとも、7.4°、9.4°、27.3°に回折ピークを示す結晶型オキソチタニルフタロシアニンと、エナミン系化合物、ヒドラゾン系化合物、スチリル系化合物、ジスチリル系化合物及びブタジエン系化合物の少なくとも1種とを含有することを特徴とする電子写真感光体。

【請求項3】 導電性支持体上に、電荷発生物質としてオキソチタニルフタロシアニンを含有する電荷発生層と、電荷輸送物質としてエナミン系化合物、ヒドラゾン系化合物、スチリル系化合物、ジスチリル系化合物及びブタジエン系化合物の少なくとも1種を含有する電荷輸送層とを積層した感光層を備え、前記オキソチタニルフタロシアニンが請求項1または2記載の結晶型オキソチタニルフタロシアニン結晶であることを特徴とする電子写真感光体。

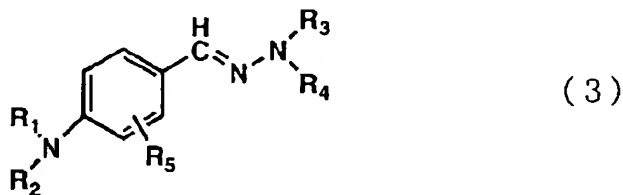
【請求項4】 前記導電性支持体と前記感光層との間に中間層を設けたことを特徴とする請求項3記載の電子写真感光体。

【請求項5】 エナミン化合物が下記一般式(2)で表される化合物であることを特徴とする請求項1、2、3いずれか記載の電子写真感光体。

## 【化2】

【請求項6】 ヒドラゾン化合物が下記一般式(3)又は(4)で表される化合物であることを特徴とする請求項1、2、3いずれか記載の電子写真感光体。

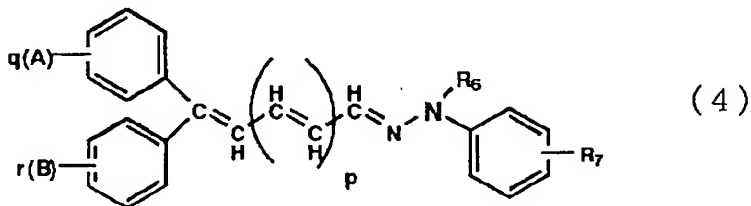
## 【化3】



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>はそれぞれ置換されてもよいアルキル基、アラルキル基、アリール基を表し、R<sub>5</sub>は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基を表し、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>が結合して環を形成してもよく、

R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>のどちらか一方とR<sub>5</sub>が結合して環をなしてもよい。)

## 【化4】

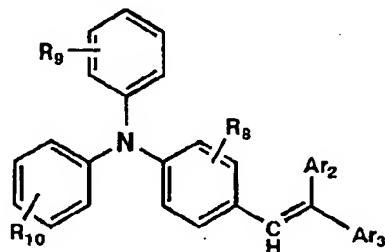


(式中、A、BおよびR<sub>7</sub>は水素原子、低級アルキル基、ジアルキルアミノ基、低級アラコキシ基、フェノキシ基、又はアリールアルコキシ基を表し、R<sub>8</sub>は水素原子、低級アルキル基、アリル基フェニル基又はアラルキル基を表し、qおよびrは1又は2の整数を表し、pは

0または1を表す。)

【請求項7】 スチリル化合物が下記一般式(5)で表される化合物であることを特徴とする請求項1、2、3いずれか記載の電子写真感光体。

【化5】



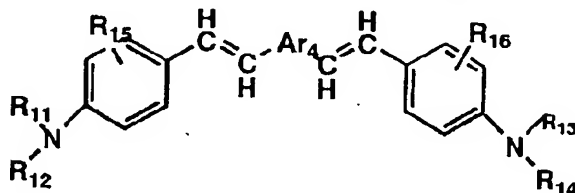
(5)

(式中のAr<sub>2</sub>、Ar<sub>3</sub>は置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい複素置換基、置換基を有してもよいアラルキル基又は複素置換アルキル基あるいは水素原子を示す。R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>は置換基を有してもよい炭素数1から3のアルキル基、アルコキシ基、ジアルキル

アミノ基ハロゲン原子あるいは水素原子を表す。)

【請求項8】 ジスチリル化合物が下記一般式(6)で表される化合物であることを特徴とする請求項1、2、3いずれか記載の電子写真感光体。

【化6】

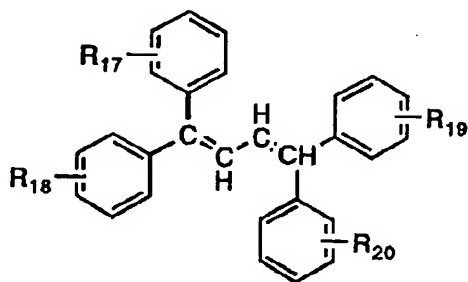


(6)

(式中R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>およびR<sub>14</sub>はそれぞれ置換されてもよいアリール基又はアルキル記を表し、R<sub>15</sub>およびR<sub>16</sub>はそれぞれ水素原子、アルキル基、アルコキシ基を表し、Ar<sub>4</sub>は置換されてもよいアリール基又は芳香族複素環基を表す。)

【請求項9】 ブチタジエン化合物が下記一般式(7)で表される化合物であることを特徴とする請求項1、2、3いずれか記載の電子写真感光体。

【化7】



(7)

(式中R<sub>17</sub>、R<sub>18</sub>、R<sub>19</sub>およびR<sub>20</sub>はそれぞれ置換されてもよいアリール基又はアルキル記を表し、R<sub>15</sub>およびR<sub>16</sub>はそれぞれ水素原子を表す。)

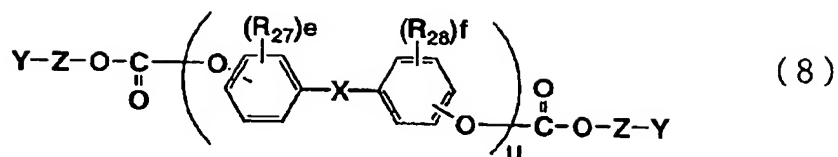
【請求項10】 導電性支持体上に、バインダーポリマーを含む感光層を備えた電子写真感光体において、感光層に含まれるバインダーポリマーが、ビニル化合物の重合体若しくはその共重合体、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリビニルブ

チラール、フェノキシ樹脂、セルロース系樹脂、ウレタン樹脂、又はエポキシ樹脂であることを特徴とする請求項1、2、3いずれか記載の電子写真感光体。

【請求項11】 バインダーポリマーが下記一般式

(8)で表される少なくとも1種のポリカーボネート樹脂を含有することを特徴とする請求項10記載の電子写真感光体。

【化8】



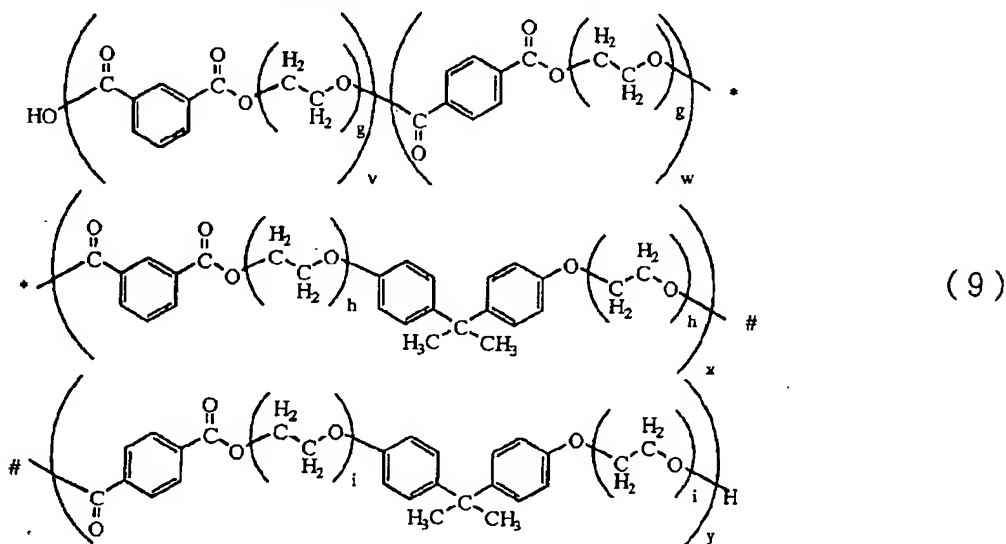
(式中、 $R_{27}$ 、 $R_{28}$ はそれぞれ置換基を有してもよい炭素数1～5のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数6～12のアリール基、置換基を有してもよい炭素数7～17のアラルキル基、炭素数2～5のアルケニル基、炭素数1～5のアルコキシ基、ハロゲン原子、あるいは水素原子を表し、 $X$ は直接結合しているか、あるいは置換基を有してもよい炭素数1～10のアルキレン基、置換基を有してもよい炭素数1～10の環状アルキリデン基、置換基を有してもよい炭素数6～12のアリレン基、スルホニル基、カルボニル基を表し、 $Z$ は置換基を有してもよい炭素数1～5のアルキレン基、炭素数6～12のアリレン基、炭素数7～17のアリレンアルキル基、ハロゲン原子を表し、 $Y$ は置換基を有してもよ

い炭素数1～5のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数2～5のアルケニル基、炭素数1～5のアルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数1～5のアルキルエステル基、置換基を有してもよい炭素数6～12アリールエステル基、カルボキシル基、アルデヒド基、水酸基、ハロゲン原子、あるいは水素原子を表し、 $e$ 、 $f$ は1から4の整数、 $u$ は10～200の整数を表す。)

【請求項12】 バインダーポリマーが下記一般式

(9)で表される少なくとも1種のポリエステル樹脂を含有し、且つ該ポリエステル樹脂のバインダー全体に占める割合が5重量%以上50重量%以下であることを特徴とする請求項10記載の電子写真感光体。

【化9】



(式中 $g$ 、 $h$ 、 $i$ は1から10の整数、 $v$ 、 $w$ 、 $x$ 、 $y$ は10から1000の整数。)

【請求項13】 感光層が、酸化防止物質として $\alpha$ -トコフェロールを含有し、且つ酸化防止物質/電荷移動物質の重量比が0.1/100以上5/100以下であることを特徴とする請求項10記載の電子写真感光体。

【請求項14】 表面層が、ジメチルポリシロキサンを含有し、且つ該ジメチルポリシロキサン/バインダーポリマーの重量比が0.001/100以上5/100以下であることを特徴とする請求項10記載の電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特定の結晶型のオ

キソチタニルフタロシアニン電荷発生材料として用いた電子写真感光体に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、実用化されている電子写真感光体は、無機系材料を用いた無機感光体と、有機系材料を用いた有機感光体とに分類される。

【0003】有機系材料は、有機材料自体が多種存在するため適宜選択することにより保存安定性に優れ毒性のないものを製造することができ、かつ塗工による薄膜形成が容易であり低コストにて製造し得るという利点があり、また近年は、急激に感度や耐久性の向上が図られてきており、現在では、電子写真感光体としては、特別な場合を除き有機系材料が使用されるようになってきている。

【0004】また、近年、従来の白色光に代わりレーザー光を光源とし、高速化、高画質化、ノンインパクト化をメリットとしたレーザービームプリンター等が広く普及するに至り、その要求に耐えうる感光体の開発が望まれている。特にレーザー光の中でも近年進展著しい半導体レーザーを光源とする方式が種々試みられており、この場合、光源の波長は800nm前後であることから800nm前後の長波長光に対し高感度な特性を有する感光体が強く望まれている。

【0005】この要求を満たす有機系材料としては従来、スクアリック酸メチン系色素、インドリン系色素、シアニン系色素、ビリリウム系色素、ポリアゾ系色素、フタロシアニン系色素、ナフトキノ系色素等が知られているが、スクアリック酸メチン系色素、インドリン系色素、シアニン系色素、ビリリウム系色素は長波長化が可能であるが実用的安定性（繰返し特性）に欠け、ポリアゾ系色素は長波長化が難しくかつ製造的に不利であり、また、ナフトキノ系は感度的に難があるのが現状である。このため、フタロシアニン系色素がよく用いられる。

【0006】フタロシアニン系色素のうち、金属フタロシアニン化合物を用いた感光体は米国特許第3357989号公報、特開昭49-11136号公報、米国特許第4214907号公報、英国特許第1268422号公報等から明らかなように、感度ピークはその中心金属により変動するが、いずれも700ないし750nmと比較的長波長側にある。しかし、現在使用されている半導体レーザー光の波長域800nmに対応できるものではない。

【0007】金属フタロシアニン類の中でも特に長波長側で高感度を示すのはオキソチタニルフタロシアニンで、近年、この研究が精力的に行われている。

【0008】オキソチタニルフタロシアニンは、電子写真学会誌 第32巻 第3号p282に記載のとおりX線回折スペクトルの回折角の違いから数多くの結晶型に分類されている。具体的に、特徴的な結晶型を示すと、特開昭61-217050号公報、特開昭61-239248号公報には $\alpha$ 型、特開昭62-67094号公報にはA型、特開昭63-366号公報、特開昭63-198067号公報にはC型、特開昭63-20365号公報、特開平2-8256号公報、特開平1-17066号公報にはY型、特開平3-54265号公報にはM型、特開平3-54264号公報にはM- $\alpha$ 型、特開平3-128973号公報にはI型結晶が記載されている。特開昭62-67094号公報にはI、II型結晶が記載されている。

【0009】しかし、前記の多くのオキソチタニルフタロシアニンの結晶において構造解析から格子定数が判っているものは、C型、Phase I型、およびPhase II型である。Phase II型は三斜晶系、Phase I型、C型は単斜晶系に属する。これらの公知の結晶格子定数から上記公報に記載された結晶形を解析してみると、A型およびI型はPhase I型に属し、 $\alpha$ 型およびB型はPhase II型に属し、M型はC型に属する（同様のことを説明した文献には、J. of Imaging Science and Technology Vol. 37 No. 6 1993 p605～p609がある）。

【0010】また、特開昭59-49544号公報には、オキソチタニルフタロシアニン類を基板上に蒸着して電荷発生層を形成し、更にその上に2、6-ジメトキシ-9、10-ジヒドロキシアントラセンを主成分とする電荷移動層を設けた電子写真感光体が開示されている。しかし、同感光体は、残留電位が高く使用方法にやや制約を受け、かつ蒸着法による膜厚の不均一性から諸電気特性の再現性という点で不利であり、また、感光体の工業的規模での大量生産上制約を受けざるを得ない。

【0011】一方、感光体そのものの問題として露光に使用されるレーザー光の基板反射が主原因と考えられる干渉縞の発生等が起こり、その解決方法として幾つかの技術が公知である。その1つの手段として電荷発生層の膜厚を厚くし、露光したレーザー光を吸収させて基板からの反射を無くする方法が知られているが、従来の蒸着法で形成できる膜厚には制限がありまた、コントロールも難しい。

【0012】これに比してバインダー分散液を塗布して電荷発生層を形成する方法は、任意の厚さで再現性良くコントロールも容易であり、蒸着時の高真空度装置も不要であり、加えて加熱による熱分解、熱変性を避けることができる。また蒸着法のように蒸着後、種々の方法で蒸着品の結晶化を行わなければならないといった工業的生産上での煩わしさも無いので有利である。

【0013】また特開昭61-109056号公報には、オキソチタニルフタロシアニン化合物とバインダーポリマーを含む電荷発生層上にヒドラゾン化合物とバインダーポリマーを含む電荷移動層を積層した電子写真感光体が開示されており、800nm前後に感度を有する電子写真感光体を提供しているものの、現在の高画質化、高速化に要求される感度には及ばない。

【0014】【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、半導体レーザー用の近赤外光に対し高感度で、電気特性に優れ、繰返し使用しても感度の低下が殆ど起こらず、帯電電位が安定で、さらに耐摩耗性に優れた電子写真感光体を提供することである。

【0015】

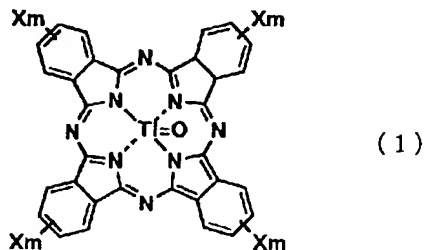
【課題を解決するための手段】本発明の電子写真感光体は、従来にはない特定の結晶型を有するオキソチタニルフタロシアニン化合物と、エナミン化合物、ヒドラゾン化合物、スチリル化合物、ジスチリル化合物、ブタジエ

ン化合物の少なくともいずれか一つとを含有することを特徴とする。

【0016】上記オキソチタニルフタロシアニン化合物は下記一般式(1)で表わされ、X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )  $9.4^\circ$ に最大回折ピークを示し、かつ少なくとも、 $7.4^\circ$ 、 $9.7^\circ$ 、 $27.3^\circ$ に回折ピークを示す結晶型オキソチタニルフタロシアニンである。

【0017】

【化1】



【0018】式中のXは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、あるいはアルコキシ基を表し、mは0から4の整数を表す。

【0019】あるいは、上記オキソチタニルフタロシアニン化合物は、前記一般式(1)で表わされ、X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )  $9.7^\circ$ に最大回折ピークを示し、かつ少なくとも、 $7.4^\circ$ 、 $9.4^\circ$ 、 $27.3^\circ$ に回折ピークを示す結晶型オキソチタニルフタロシアニンであってもよい。

【0020】上記電子写真感光体において、感光層は導電性支持体上に設けられる。導電性支持体としては、アルミニウム、ステンレス鋼、銅、ニッケル等の金属材料が使用される。あるいは、ポリエステルフィルム、紙などの表面にアルミニウム、銅、パラジウム、酸化すず、酸化インジウム等の導電性層を設けた表面導電性支持体を使用してもよい。

【0021】また導電性支持体と感光層との間に通常使用されているような公知の中間層が設けられてもよい。中間層としてはアルミニウム陽極酸化皮膜、酸化アルミ

ニウム、水酸化アルミニウム、酸化チタン等の無機層、あるいは、ポリビニルアルコール、カゼイン、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、セルロース類、ゼラチン、デンプン、ポリウレタン、ポリイミド、ポリアミド等の有機層が使用される。

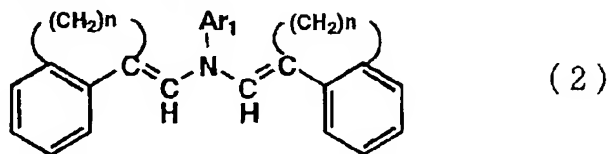
【0022】電子写真感光体の感光層は本発明のオキソチタニルフタロシアニン化合物と、エナミン化合物、ヒドラゾン化合物、スチリル化合物、ブタジエン化合物の少なくともいずれか一つとバインダーポリマーを含有し、電荷発生層、電荷輸送層をこの順で積層したもの、あるいは逆に積層したもの、更には電荷輸送媒体中に電荷発生物粒子を分散したいわゆる分散型などいずれも用いることができる。

【0023】電荷発生層は、本発明のオキソチタニルフタロシアニン化合物微粒子を、例えば、ポリエステル樹脂、ポリビニルアセテート、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアセトアセタール、ポリビニルプロピオナール、ポリビニルブチラール、フェノキシ樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、セルロースエステル、セルロースエーテル等またはその共重合体の各種バインダーポリマーで結着した形の分散層で使用してもよい。この場合、フタロシアニン化合物の使用量は、バインダーポリマーに対し0.2～10重量部の範囲で使用され、その膜厚は0.1 $\mu$ mから20 $\mu$ mである。また、電荷発生層には必要に応じて塗布性を改善するためのレベリング剤や、酸化防止剤、増感剤などの各種添加剤を含んでもよい。

【0024】電荷輸送層はバインダーポリマーと電荷輸送物質を含んでなる層である。電荷輸送物質としてはエナミン化合物、ヒドラゾン化合物、スチリル化合物、ジスチリル化合物、およびブタジエン化合物が用いられる。エナミン化合物としては下記一般式(2)で表される化合物が好適である。

【0025】

【化2】



【0026】但し、Ar<sub>1</sub>は置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい複素環基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよい複素環アラルキル基であり、nは2、3もしくは4である。

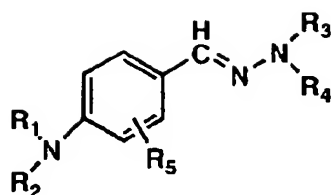
【0027】一般式(2)で示されるエナミン化合物の

具体例を図8から図12に示す。

【0028】ヒドラゾン化合物としては下記一般式(3)、または(4)で表される化合物が好適である。

【0029】

【化3】



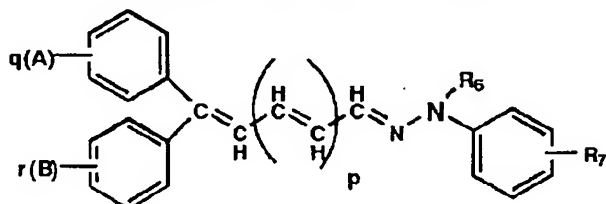
(3)

【0030】但し、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ および $R_4$ はそれぞれ置換されてもよいアルキル基、アラルキル基、アリール基を表し、 $R_5$ は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基を表し、 $R_1$ と $R_2$ が結合して環を形成

してもよく、 $R_1$ と $R_2$ のどちらか一方と $R_5$ が結合して環をなしてもよい。

【0031】

【化4】



(4)

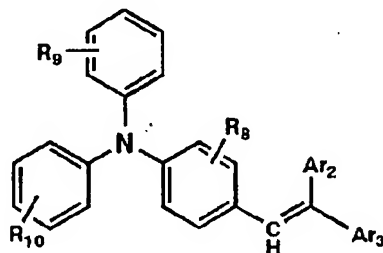
【0032】但し、A、Bおよび $R_7$ は水素原子、低級アルキル基、ジアルキルアミノ基、低級アラコキシ基、フェノキシ基、又はアリールアルコキシ基を表し、 $R_6$ は水素原子、低級アルキル基、アリル基、フェニル基又はアラルキル基を表し、qおよびrは1又は2の整数を表し、pは0または1を表す。

【0033】一般式(3)、または(4)で示されるヒドラゾン化合物の具体例を図13に示す。

【0034】スチリル化合物としては下記一般式(5)で示される化合物が好適である。

【0035】

【化5】



(5)

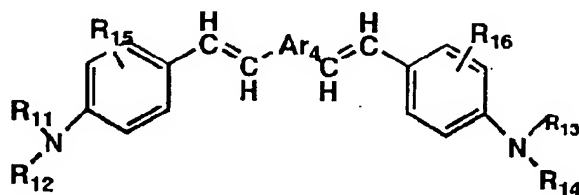
【0036】但し、 $Ar_2$ 、 $Ar_3$ は置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい複素置換基、置換基を有してもよいアラルキル基又は複素置換アルキル基、あるいは水素原子を示す。 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ は置換基を有してもよい炭素数1から3のアルキル基、アルコキシ基、ジアルキルアミノ基、ハロゲン原子、あるいは水素原子を表す。

【0037】一般式(5)で示されるスチリル化合物の具体例を図14に示す。

【0038】ジスチリル化合物としては下記一般式(6)で示される化合物が好適である。

【0039】

【化6】



(6)

【0040】但し、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ および $R_{14}$ はそれぞれ置換されてもよいアリール基又はアルキル基を表し、 $R_{15}$ および $R_{16}$ はそれぞれ水素原子、アルキル基、アルコキシ基を表し、 $Ar_4$ は置換されてもよいアリール基又は芳香族複素環基を表す。

の具体例を図15から図18に示す。

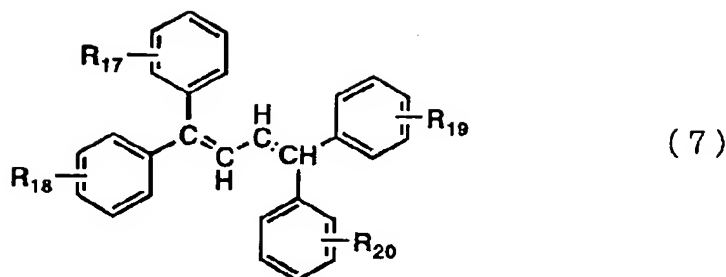
【0042】ブタジエン化合物としては下記一般式(7)で示される化合物が好適である。

【0043】

【化7】

【0041】一般式(6)で示されるジスチリル化合物





【0044】但し、 $R_{17}$ 、 $R_{18}$ 、 $R_{19}$ および $R_{20}$ は、それぞれ置換されてもよいアリール基またはアルキル基を表し、 $R_{15}$ および $R_{16}$ はそれぞれ水素原子を表す。

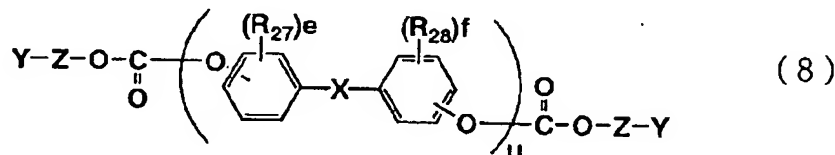
【0045】一般式(7)で示されるジスチリル化合物の具体例を図19に示す。

【0046】バインダーポリマーとしては、例えばポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル等のビニル重合体、及びその共重合体、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリエステルカーボネート、ポリス

ルホン、フェノキシ、エポキシ、シリコーン樹脂などが挙げられ、これらは単独あるいは2種類以上混合して使用してもよく、また部分的に架橋した熱硬化性樹脂を使用してもよい。特に下記一般式(8)のポリカーボネート、または下記一般式(8)と下記一般式(9)のポリエステル樹脂との混合は好適である。

【0047】

【化8】



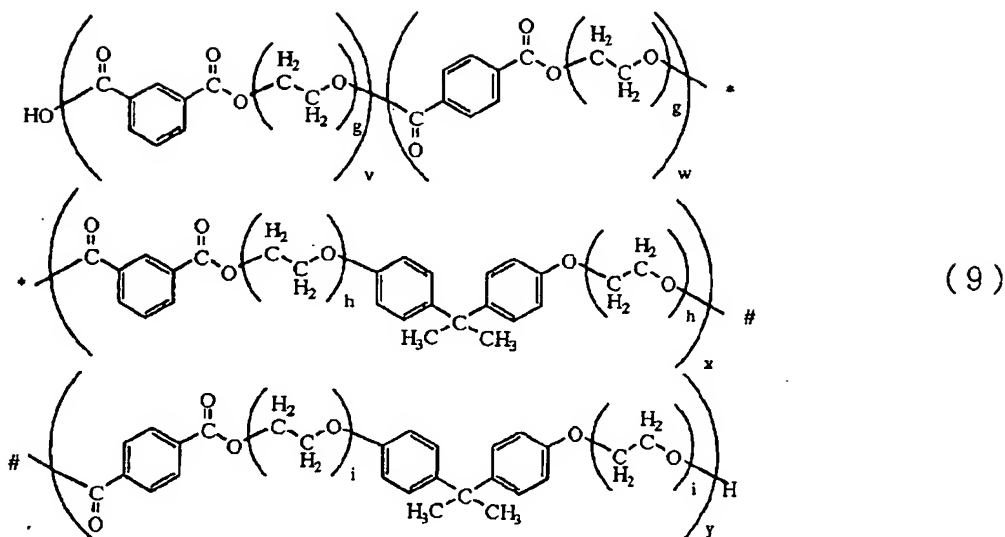
【0048】但し、 $R_{27}$ 、 $R_{28}$ はそれぞれ置換基を有してもよい炭素数1～5のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数6～12のアリール基、置換基を有してもよい炭素数7～17のアラルキル基、炭素数2～5のアルケニル基、炭素数1～5のアルコキシ基、ハロゲン原子、あるいは水素原子を表し、 $X$ は直接結合しているか、あるいは置換基を有してもよい炭素数1～10のアルキレン基、置換基を有してもよい炭素数1～10の環状アルキリデン基、置換基を有してもよい炭素数6～12のアリレン基、スルホニル基、カルボニル基を表し、 $Z$ は置換基を有してもよい炭素数1～5のアルキレン基、炭素数6～12のアリレン基、炭素数7～17の

アリレンアルキル基、ハロゲン原子を表し、 $Y$ は置換基を有してもよい炭素数1～5のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数2～5のアルケニル基、炭素数1～5のアルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数1～5のアルキルエステル基、置換基を有してもよい炭素数6～12アリールエステル基、カルボキシ基、アルデヒド基、水酸基、ハロゲン原子、あるいは水素原子を表し、 $e$ 、 $f$ は1から4の整数、 $u$ は10～200の整数を表す。

【0049】一般式(9)で表されるポリカーボネート樹脂の具体例を図20に示す。

【0050】

【化9】



【0051】但し、 $g$ 、 $h$ 、 $i$ は1から10の整数、 $v$ 、 $w$ 、 $x$ 、 $y$ は10から1000の整数を表す。

【0052】一般式(9)のポリエステル樹脂は、バインダー全体に対して0.05重量部以上0.5重量部以下、好ましくは0.2重量部以上0.3重量部以下で用いられる。

【0053】前記一般式(2)から(7)で示される化合物は、バインダーポリマーに対し0.2~1.5重量部、好ましくは0.3重量部以上1.2重量部以下で用いられる。

【0054】また電荷輸送層には、必要に応じてレベリング剤や酸化防止剤、増感剤等の各種添加剤を含んでもよい。特に酸化防止剤としては $\alpha$ -トコフェロールが好適である。電荷輸送層の膜厚は10~60 $\mu\text{m}$ 、好ましくは膜厚10~40 $\mu\text{m}$ で用いられるのがよい。

【0055】最表面層として、従来公知の例えば熱可塑性あるいは熱硬化性ポリマーを主体とするオーバーコート層を設けてもよい。通常は電荷発生層の上に電荷輸送層を形成するが、その逆も可能である。各層の形成法としては、層に含有させる物質を溶剤に溶解または分散させて得られた塗布液を順次塗布するなどの公知の方法が適用できる。

【0056】分散型感光層の場合には、上記のような配合比の電荷輸送層中に、フタロシアニン化合物が分散される。その場合の粒径は十分小さいことが必要であり、好ましくは1 $\mu\text{m}$ 以下で用いられる。感光層内に分散される電荷発生物質の量は、過少では感度不足となり、過多では帯電性低下、感度低下を誘発する等の弊害があり、0.5~50重量%、好ましくは1~20重量%で用いられる。感光層の膜厚は5~50 $\mu\text{m}$ 、好ましくは10~40 $\mu\text{m}$ で用いられる。また、この場合にも成膜性、可とう性、機械的強度等を改善するための公知の可塑剤、残留電位を抑制するための添加剤、分散安定向上

のための分散補助剤、塗布性を改善するためのレベリング剤、界面活性剤、例えばシリコンオイル、フッ素系オイル、その他の添加剤が加えられても良い。特にレベリング剤としてはジメチルポリシロキサンが好適である。

【0057】本発明の電子写真感光体は、一般式(1)で示される電荷発生材料を電荷発生物質として用い、また、一般式(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)で示される電荷輸送材料を電荷輸送物質として用いるが、その態様には種々の方法が考えられる。感光体の構造を図1から図4に模式的に示す。

【0058】図1は、導電性支持体1の上に、感光層4として、電荷発生材料2を主成分としてバインダー中に分散させた電荷発生層5と、電荷輸送材料3を主成分としてバインダー中に分散させた電荷輸送層6との積層より成る機能分離型感光体の構成を示すものである。

【0059】図2は、導電性支持体1の上に感光層4'として、電荷発生材料2と電荷輸送材料3をバインダー中に分散させた単層より成る感光体の構成を示すものである。

【0060】図3は、導電性支持体1と、図1と同一の感光層4との間に中間層7を設けたものであり、積層より成る機能分離型感光体の構成を示すものである。

【0061】図4は、導電性支持体1と、図2と同一の感光層4'との間に中間層7を設けたものであり、単層より成る感光体を示すものである。

【0062】

【発明の実施の形態】以下実施例により、これら材料を用いた感光体の作成方法及び電位特性について、更に具体的に説明する。

【0063】(製造例1)  $\alpha$ -フタロジニトリル40g、4塩化チタン18g、 $\alpha$ -クロロナフタレン500mlを窒素雰囲気下200~250℃で3時間加熱撹拌

し反応させ、100～130℃まで放冷後、熱時戸過し、100℃に加熱した $\alpha$ -クロロナフタレン200mlで洗浄してジクロロチタニウムフタロシアニン粗生成物を得る。

【0064】この粗生成物を室温にて $\alpha$ -クロロナフタレン200ml、ついでメタノール200mlで洗浄後、さらにメタノール500ml中で1時間熱懸洗を行う。戸過後得られた粗生成物を濃硫酸100ml中で攪拌、溶解させた後、不溶物を戸取る。

【0065】その硫酸溶液を水3000ml中に注ぎ、析出した結晶を戸取り、水500ml中で、pHが6～7になるまで、熱懸洗を繰り返した後、また戸取り、ウェットケーキをジクロロメタンで処理し、メタノールで洗浄した後、乾燥して本発明の結晶を得た。

【0066】この結晶のX線回折スペクトルを、図5に示す。ブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )  $9.4^\circ$ に最大回折ピークを示し、かつ、 $7.4^\circ$ 、 $9.7^\circ$ 、 $27.3^\circ$ に回折ピークを有することから、本発明の電子写真感光体に用いる結晶型のオキソチタニルフタロシアニンであることが分かる。

【0067】(比較製造例1) 製造例1と同様の方法でジクロロチタニウムフタロシアニン粗生成物までを得た後、この粗生成物を室温にて $\alpha$ -クロロナフタレン200ml、ついでメタノール200mlで洗浄後、さらにメタノール500ml中で1時間熱懸洗を行う。戸過後得られた粗生成物を水500ml中で、pHが6～7になるまで、熱懸洗を繰り返した後、乾燥して比較製造例1の結晶を得た。

【0068】この結晶のX線回折スペクトルを、図7に示す。ブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )  $27.3^\circ$ に最大回折ピークを示し、かつ、 $7.4^\circ$ 、 $9.7^\circ$ 、 $27.3^\circ$ に回折ピークを有することから、特開平2-8256号公報記載の結晶型のオキソチタニルフタロシアニンであることが分かる。

【0069】(製造例2) 比較製造例1で得られたオキソチタニルフタロシアニンの結晶をメチルエチルケトンに混合し、ペイントコンディショナー装置(レッドレベル社製)により直径2mmのガラスビーズと共にミリング処理し、メタノールで洗浄した後、乾燥して本発明の結晶を得た。

【0070】この結晶のX線回折スペクトルを、図6に示す。ブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )  $9.7^\circ$ に最大回折ピークを示し、かつ、 $7.4^\circ$ 、 $9.4^\circ$ 、 $27.3^\circ$ に回折ピークを有することから、本発明の電子写真感光体に用いる結晶型のオキソチタニルフタロシアニンであることが分かる。

【0071】(実施例1) アルミ蒸着のポリエステルフィルムを導電性支持体として、この支持体上に、共重合ナイロン(東レ社製 CMS000) 6重量部をメチルアルコール47重量部とクロロホルム47重量部の混合

溶剤に溶解した溶液を塗布、乾燥して、膜厚1 $\mu$ mの中間層を形成した。

【0072】電荷発生物質として、製造例1において得られた図5のX線回折パターンを有する結晶型のオキソチタニルフタロシアニン1重量部と、バインダーとして、ポリブチラル(積水化学工業製 エスレックBL-1) 1重量部とを、メチルエチルケトン70重量部に混合し、ペイントコンディショナー装置(レッドレベル社製)により直径2mmのガラスビーズと共に分散処理し、得られた溶液を前記中間層上に塗布、乾燥して、膜厚0.4 $\mu$ mの電荷発生層を形成した。

【0073】電荷輸送物質としてエナミン化合物(No. 2-1) 10重量部、バインダーとしてポリカーボネート樹脂(No. 8-1) 8重量部、ポリエステル樹脂(9) 2重量部、また酸化防止物質として $\alpha$ -トコフェロール0.2重量部、およびレベリング剤としてポリジメチルシロキサン0.0002重量部を混合し、塩化メチレンを溶剤として15wt%の溶液を作り、電荷発生物質の被膜上に塗布し、乾燥膜厚25 $\mu$ mの電荷移動層を形成した。

【0074】以上の様にして電荷発生層、電荷輸送層から構成される積層型電子写真感光体試料1を得た。

【0075】(実施例2、3、4、5) 電荷輸送物質にヒドラゾン化合物(No. 3-1)、スチリル化合物(No. 5-1)、ジスチリル化合物(No. 6-1)、ブタジエン化合物(No. 7-1)を用い実施例1と同様にして積層型電子写真感光体試料2、3、4、5を得た。

【0076】(実施例6) 電荷発生物質として、製造例2において得られた図6のX線回折パターンを有する結晶型のオキソチタニルフタロシアニンを用いる以外は、実施例1と同様にして積層型電子写真感光体試料6を得た。

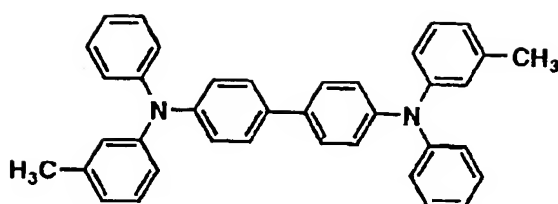
【0077】(実施例7、8、9、10) 電荷輸送物質にヒドラゾン化合物(No. 3-1)、スチリル化合物(No. 5-1)、ジスチリル化合物(No. 6-1)、ブタジエン化合物(No. 7-1)を用い、実施例6と同様にして積層型電子写真感光体試料7、8、9、10を得た。

【0078】(比較例1) 電荷発生物質として、比較製造例1において得られた図7のX線回折パターンを有するオキソチタニルフタロシアニンの結晶を用いる以外は、実施例1と同様にして積層型電子写真感光体試料11を得た。

【0079】(比較例2) 電荷輸送物質として、下記一般式(10)のトリフェニルアミン化合物を用いる以外は、実施例1と同様にして積層型感光体試料12を得た。

【0080】

【化10】



(10)

【0081】(比較例3) 電荷発生層のバインダーポリマーとしてポリカーボネート樹脂(三菱瓦斯化学社製 PCZ-200)を用いる以外は、実施例1と同様にして積層型感光体試料13を得た。

【0082】(比較例4) 電荷発生層に $\alpha$ -ートコフェロールを加えないこと以外は、実施例1と同様にして積層型感光体試料14を得た。

【0083】(比較例5) 電荷発生層にポリジメチルシロキサンを加えないこと以外は、実施例1と同様にして積層型感光体試料15を作製したが、感光体表面に凹凸が生じ均一な塗膜は得られなかった。

【0084】以上のようにして得られた感光体試料を図21に示す。作製した機能分離積層型電子写真感光体は、静電記録紙試験装置(川口電機製: EPA-8200)により電子写真特性を評価した。測定条件は、加電圧:  $-6\text{ kV}$ 、スタティック: No. 3であり、干渉フィルターで分光した $780\text{ nm}$ の単色光(照射光:  $10\text{ }\mu\text{W}/\text{cm}^2$ )による $-700\text{ V}$ から $-350\text{ V}$ に減衰させるに要する露光量すなわち半減露光量 $E_{1/2}$  ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )を測定した。

【0085】また、市販のデジタル複写機(シャープ社製 AR5130)を改造し、ドラム部に図21の感光体を使用し、連続空コピー(Non Copy Aging)を3万回行い、その前後において、初期帯電電位 $V_0$  (ーボルト)および残留電位 $V_R$  (ーボルト)の測定を行った。さらに再び前記静電記録紙試験装置を用いて、連続空コピー後の半減露光量 $E_{1/2}$ の測定を行った。

【0086】さらに、感光体膜厚の減少具合をスガ試験機社製摩耗試験機を用いて評価した。測定条件は、研磨材=酸化アルミニウム#2000、荷重= $200\text{ g}\cdot\text{f}$ 、摩擦回数= $10000$ 回で行った。結果を図22に示す。

【0087】(実施例11) 電荷発生物質として前記本発明製造例1の結晶型のオキシチタニルフタロシアニン1重量部、電荷輸送物質としてエナミン化合物(No. 2-1)20重量部、結着剤としてポリカーボネート樹脂(No. 8-1)16重量部、ポリエステル樹脂(9)4重量部、酸化防止物質として $\alpha$ -ートコフェロール0.4重量部、およびレベリング剤としてポリジメチルシロキサン0.0004重量部とを塩化メチレン160重量部に混合し、ペイントコンディショナー装置(レッドレベル社製)により直径 $2\text{ mm}$ のガラスビーズと共に約90分間分散した。

【0088】次に、実施例1と同様な中間層を設けた導電性支持体上記分散液を塗布し、乾燥膜厚 $25\text{ }\mu\text{m}$ の感光層から構成される単層型感光体試料1を得た。

【0089】(実施例12、13、14、15) 電荷輸送物質として、ヒドラゾン化合物(No. 3-1)、スチリル化合物(No. 5-1)、ジスチリル(No. 6-1)、ブタジエン化合物(No. 7-1)を用い、それぞれ実施例11と同様にして単層型電子写真感光体試料2、3、4、5を得た。

【0090】(比較例6) 電荷発生物質として比較製造例1において得られた第7図のX線回折パターンを有するオキシチタニルフタロシアニンの結晶を用いる以外は、実施例11と同様にして単層型電子写真感光体試料6を得た。

【0091】(比較例7) 電荷輸送物質として前記一般式(10)のトリフェニルアミン化合物を用いる以外は、実施例11と同様にして単層型感光体試料7を得た。

【0092】(比較例8) 電荷発生層のバインダーポリマーとしてポリカーボネート樹脂(三菱瓦斯化学社製 PCZ-200)を用いる以外は、実施例11と同様にして単層型感光体試料8を得た。

【0093】(比較例9) 電荷発生層に $\alpha$ -ートコフェロールを加えないこと以外は、実施例11と同様にして単層型感光体試料9を得た。

【0094】(比較例10) 電荷発生層にポリジメチルシロキサンを加えないこと以外は、実施例11と同様にして単層型感光体試料10を作製したが、感光体表面に凹凸が生じ均一な塗膜は得られなかった。

【0095】以上のようにして得られた感光体試料を図23に示す。

【0096】作製した単層型電子写真感光体も同じく静電記録紙試験装置を使用し、測定条件、加電圧:  $+6\text{ kV}$ 、スタティック: No. 3であり干渉フィルターで分光した $780\text{ nm}$ の単色光(照射光:  $10\text{ }\mu\text{W}/\text{cm}^2$ )による $+700\text{ V}$ から $+350\text{ V}$ に減衰させるに要する露光量すなわち半減露光量 $E_{1/2}$  ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )を測定した。

【0097】また、市販のデジタル複写機(シャープ社製 AR5130)を改造し、ドラム部に図23の感光体を使用し、連続空コピー(Non Copy Aging)を3万回行い、その前後において、初期帯電電位 $V_0$  (+ボルト)および残留電位 $V_R$  (+ボルト)の測定を行った。さらに前記静電記録紙試験装置を用いて、連

続空コピー後の半減露光量 $E_{1/2}$ の測定を行った。

【0098】さらに、感光体膜厚の減少具合をスガ試験機社製摩耗試験機を用いて評価した。測定条件は、研磨材＝酸化アルミニウム#2000、荷重＝200g・f、摩擦回数＝10000回で行った。その結果を図24に示す。

【0099】

【発明の効果】以上から明らかなように、本発明は、長波長域での分光感度が著しく高く、且つ高耐久性の電子写真感光体を提供するものである。従って本発明は昨今開発の進展著しい半導体レーザー光を光源としたレーザープリンターやデジタル複写機等の感光体に好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】感光層が電荷発生層と電荷輸送層の2層からなる機能分離型感光体を示す図である。

【図2】感光層が中間層、電荷発生層と電荷輸送層の3層からなる機能分離型感光体を示す図である。

【図3】電荷輸送層に電荷発生材料を分散した単層型感光体を示す図である。

【図4】中間層を持ち、電荷輸送層に電荷発生材料を分散した単層型感光体を示す図である。

【図5】本発明の製造例1で得られたフタロシアニンのX線スペクトル図である。

【図6】本発明の製造例2で得られたフタロシアニンのX線スペクトル図である。

【図7】比較例製造例1で得られたフタロシアニンのX線スペクトル図である。

【図8】本発明に係るエナミン化合物の具体例を示す図である。

【図9】本発明に係るエナミン化合物の具体例を示す図である。

【図10】本発明に係るエナミン化合物の具体例を示す図である。

【図11】本発明に係るエナミン化合物の具体例を示す

図である。

【図12】本発明に係るエナミン化合物の具体例を示す図である。

【図13】本発明に係るヒドラゾン化合物の具体例を示す図である。

【図14】本発明に係るスチリル化合物の具体例を示す図である。

【図15】本発明に係るジスチリル化合物の具体例を示す図である。

【図16】本発明に係るジスチリル化合物の具体例を示す図である。

【図17】本発明に係るジスチリル化合物の具体例を示す図である。

【図18】本発明に係るジスチリル化合物の具体例を示す図である。

【図19】本発明に係るジスチリル化合物の具体例を示す図である。

【図20】本発明に係るポリカーボネート樹脂の具体例を示す図である。

【図21】本実施例で使用した感光体試料を説明する図である。

【図22】本実施例で用いた感光体の特性を示す図である。

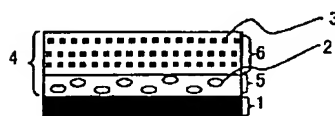
【図23】本実施例で使用した感光体試料を説明する図である。

【図24】本実施例で用いた感光体の特性を示す図である。

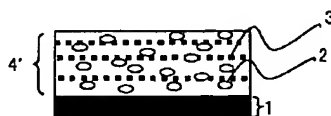
【符号の説明】

- 1 導電性支持体
- 2 電荷発生物質
- 3 電荷輸送物質
- 4、4' 感光層
- 5 電荷発生層
- 6 電荷移動層
- 7 中間層

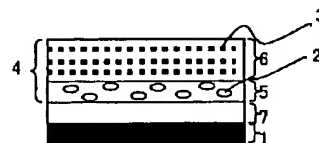
【図1】



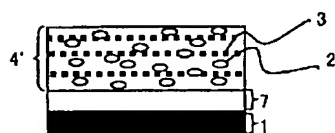
【図2】



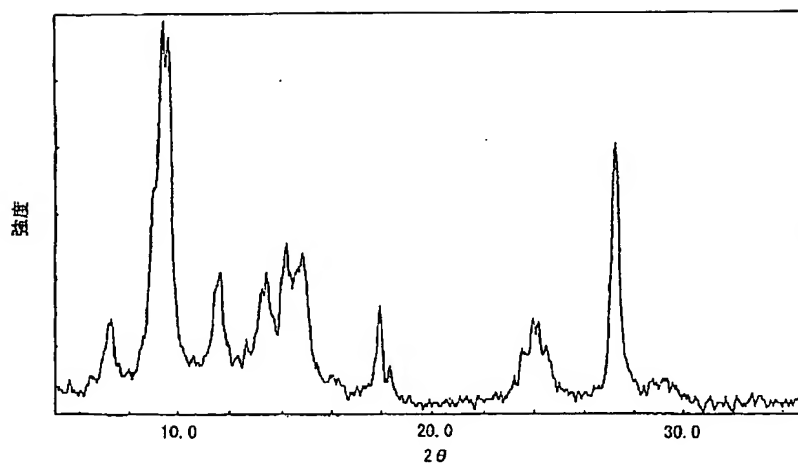
【図3】



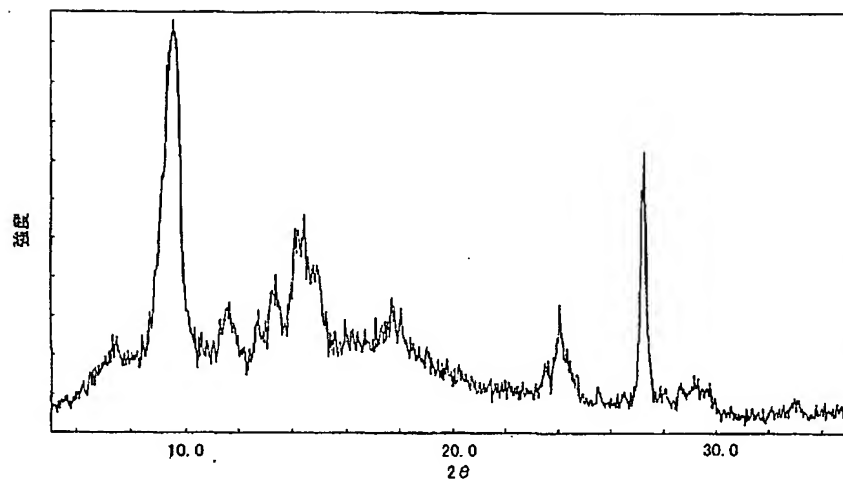
【図4】



【図5】



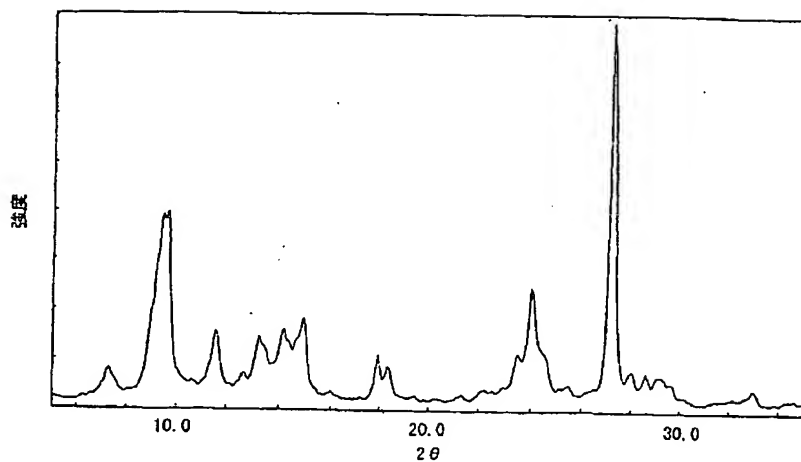
【図6】



【図24】

	初期帯電特性 $V_0$		残留特性 $V_R$		半減露光量 $E_{1/2}$		摩耗量 [mg]
	[V]		[V]		[ $\mu J/cm^2$ ]		
	初期	3万回目	初期	3万回目	初期	3万回目	
実施例 1 1	701	688	8	15	0.41	0.45	3.01
実施例 1 2	700	689	9	18	0.39	0.42	2.99
実施例 1 3	719	701	8	10	0.37	0.41	2.89
実施例 1 4	698	683	8	13	0.45	0.46	3.10
実施例 1 5	692	684	5	9	0.40	0.44	3.08
比較例 6	677	650	20	80	0.64	0.98	3.09
比較例 7	673	661	30	130	0.87	0.88	3.90
比較例 8	702	600	10	50	0.38	0.70	5.89
比較例 9	688	650	30	60	0.39	0.69	3.01
比較例 1 0	678	評価不可	3	評価不可	0.40	評価不可	7.60

【図7】



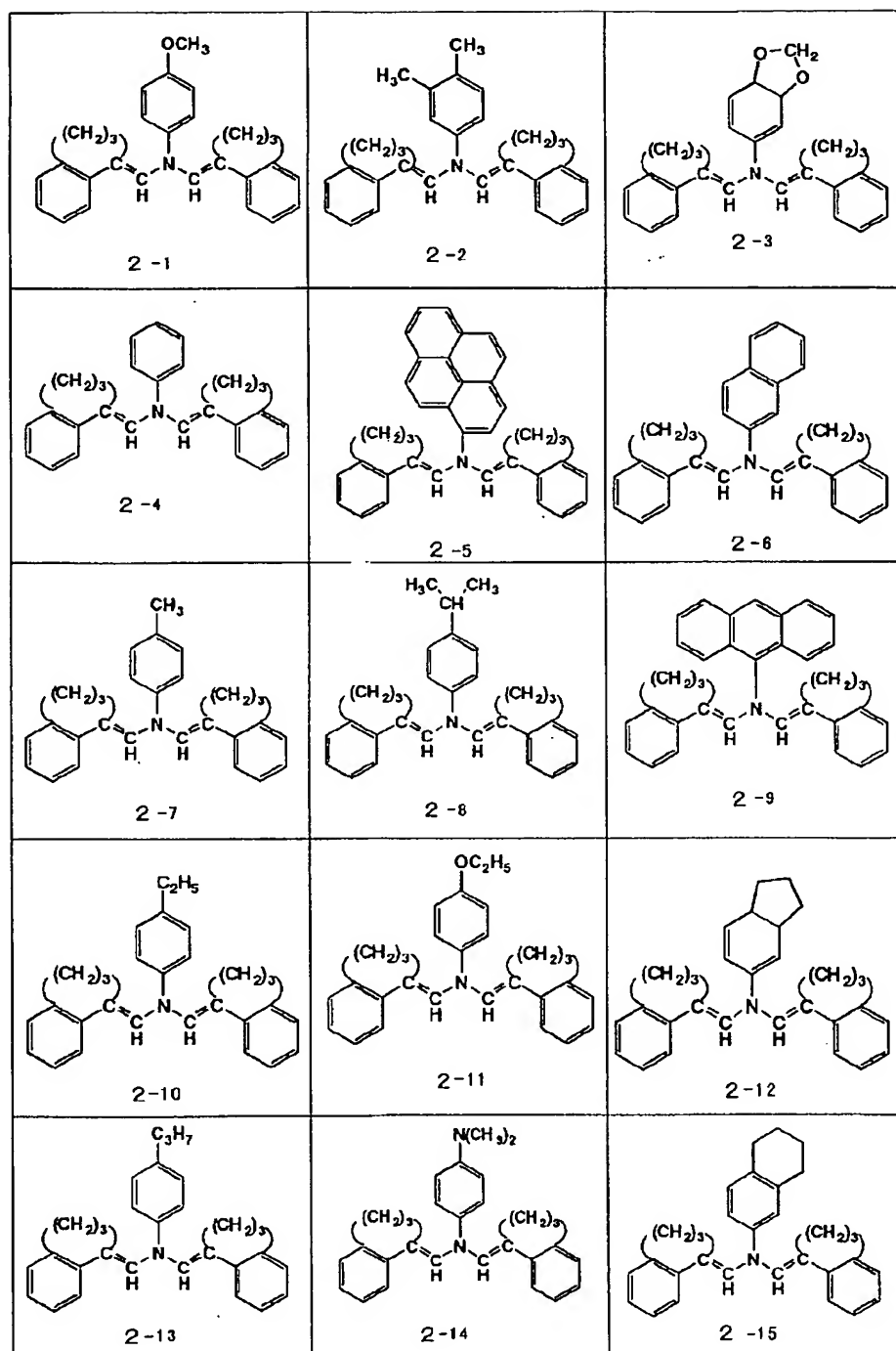
【図21】

種類型 感光体		電荷発生 物質	電荷輸送 物質	バインダー	その他
試料1	実施例1	製造例1	2-1	8-1/9 = 8/2	酸化防止剤有り レベリング剤有り
試料2	実施例2	製造例1	3-1	"	"
試料3	実施例3	製造例1	5-1	"	"
試料4	実施例4	製造例1	6-1	"	"
試料5	実施例5	製造例1	7-1	"	"
試料6	実施例6	製造例2	2-1	"	"
試料7	実施例7	製造例2	3-1	"	"
試料8	実施例8	製造例2	5-1	"	"
試料9	実施例9	製造例2	6-1	"	"
試料10	実施例10	製造例2	7-1	"	"
試料11	比較例1	比較製造例1	2-1	"	"
試料12	比較例2	製造例1	10	"	"
試料13	比較例3	製造例1	2-1	PCZ-200	"
試料14	比較例4	製造例1	2-1	8-1/9 = 8/2	酸化防止剤無し レベリング剤有り
試料15	比較例5	製造例1	2-1	"	酸化防止剤有り レベリング剤無し

【図22】

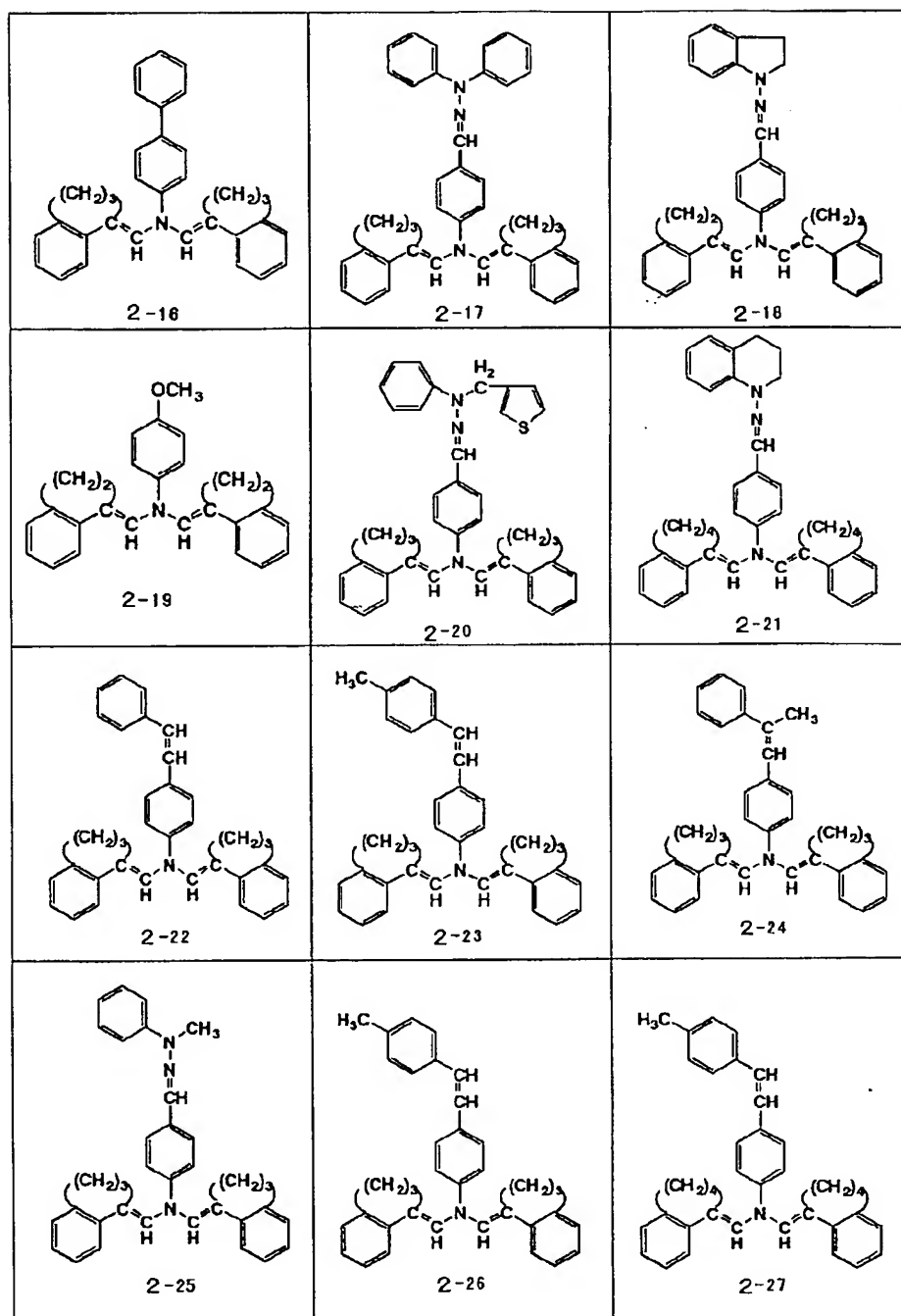
	初期帯電電位 $V_0$ [V]		残留電位 $V_r$ [V]		半減露光量 $E_{1/2}$ [ $\mu J/cm^2$ ]		露光量 [mg]
	初期	3万回目	初期	3万回目	初期	3万回目	
実施例1	-702	-690	-9	-11	0.19	0.22	2.02
実施例2	-711	-689	-3	-9	0.23	0.25	2.21
実施例3	-721	-700	-3	-9	0.20	0.22	2.41
実施例4	-700	-685	-3	-6	0.24	0.27	2.10
実施例5	-699	-648	-4	-10	0.18	0.20	2.41
実施例6	-700	-690	-8	-11	0.19	0.21	2.55
実施例7	-701	-687	-8	-9	0.22	0.23	2.07
実施例8	-700	-689	-10	-12	0.19	0.22	2.22
実施例9	-693	-688	-5	-7	0.18	0.20	2.35
実施例10	-700	-688	-10	-12	0.21	0.22	2.11
比較例1	-688	-670	-20	-49	0.30	0.58	2.31
比較例2	-670	-661	-50	-100	0.84	0.96	3.90
比較例3	-700	-610	-10	-18	0.28	0.50	4.89
比較例4	-700	-660	-30	-60	0.22	0.58	2.33
比較例5	-678	評価不可	-3	評価不可	0.30	評価不可	7.80

【図8】

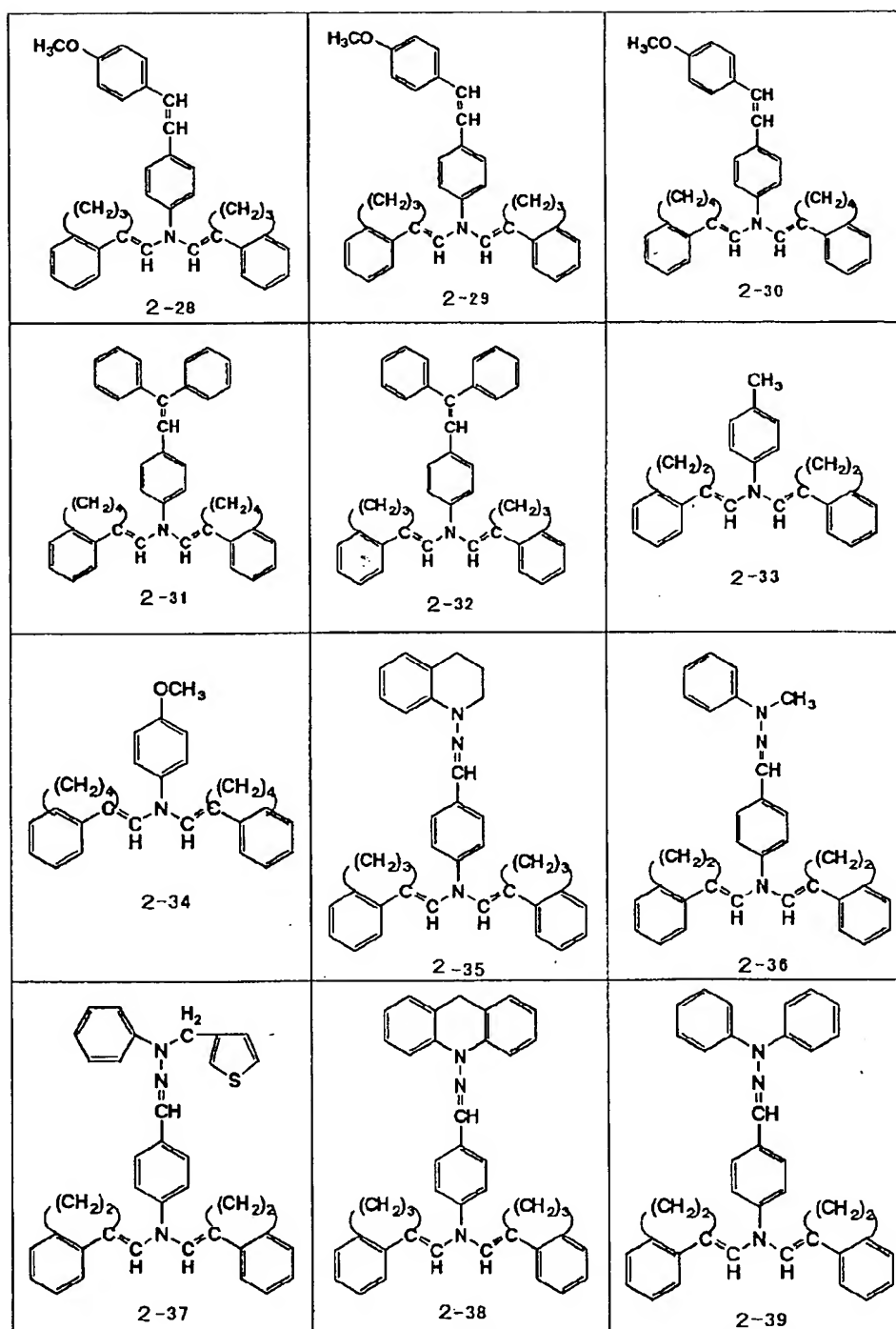




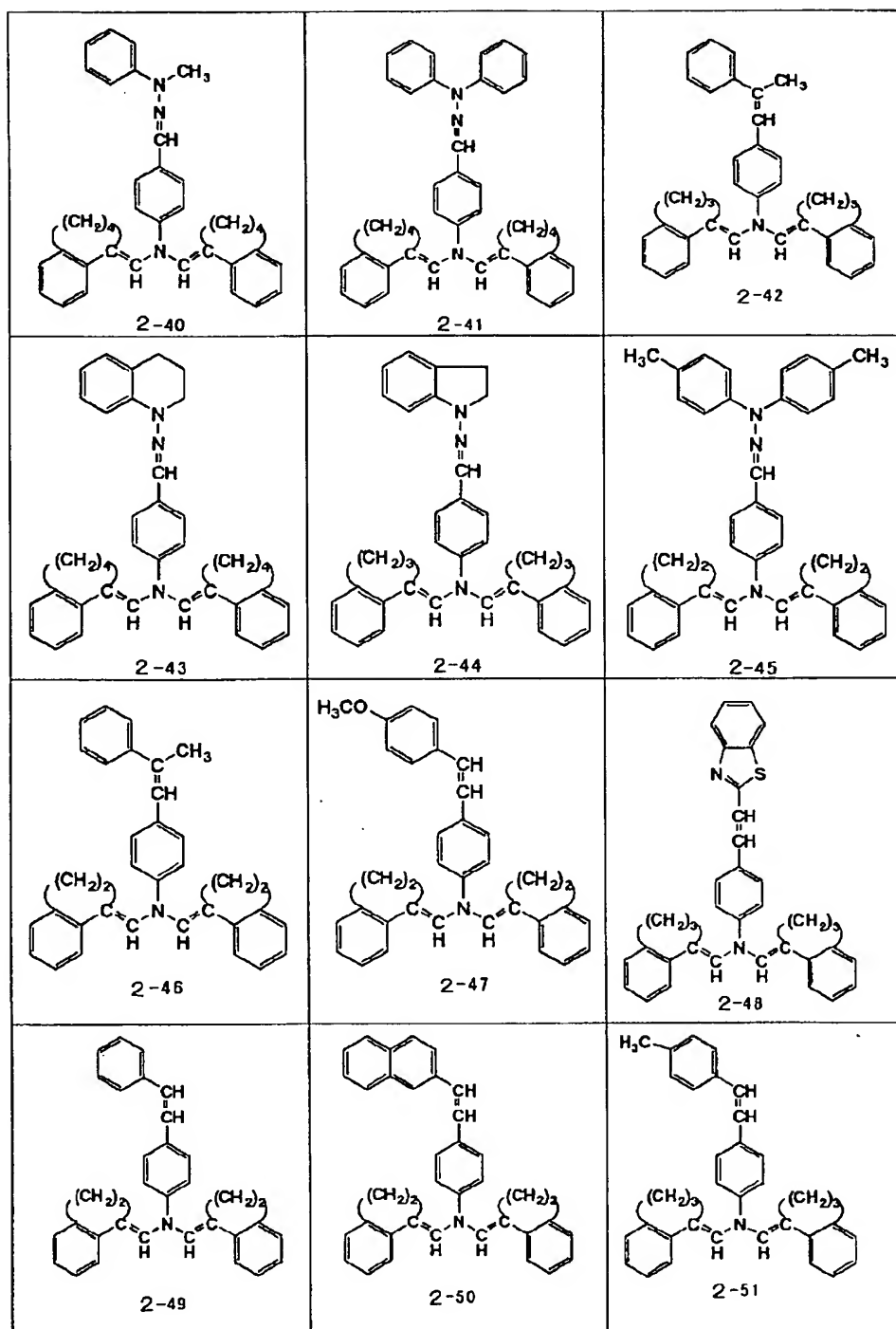
【図9】



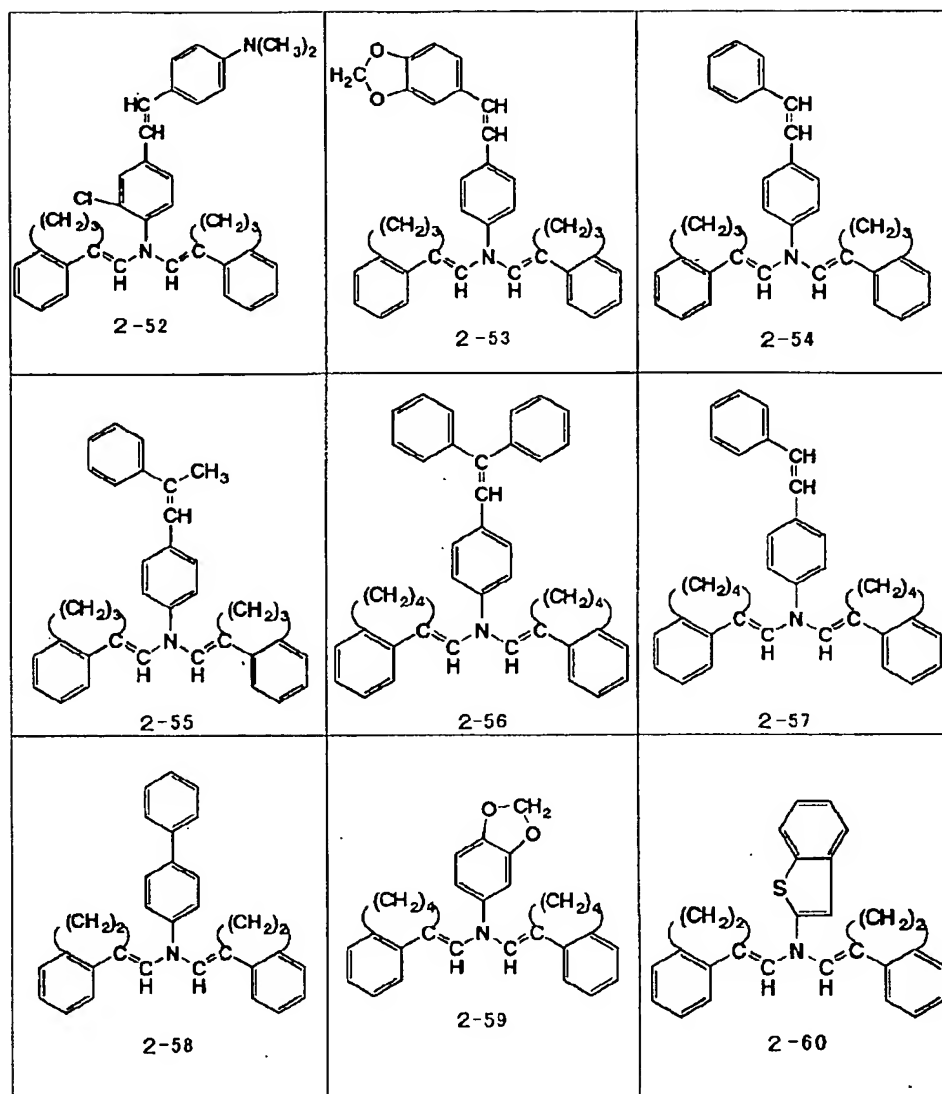
【図10】



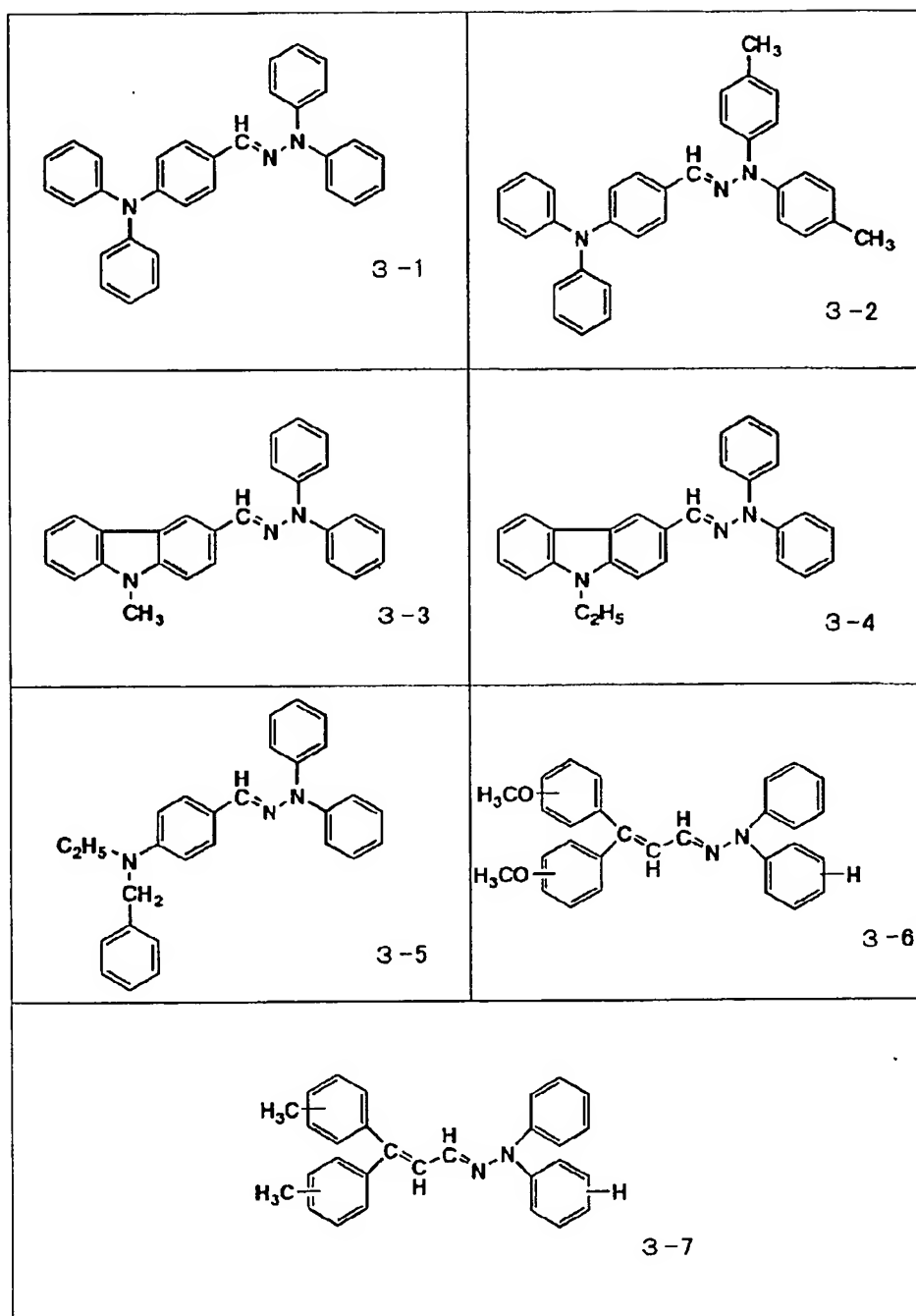
【図11】



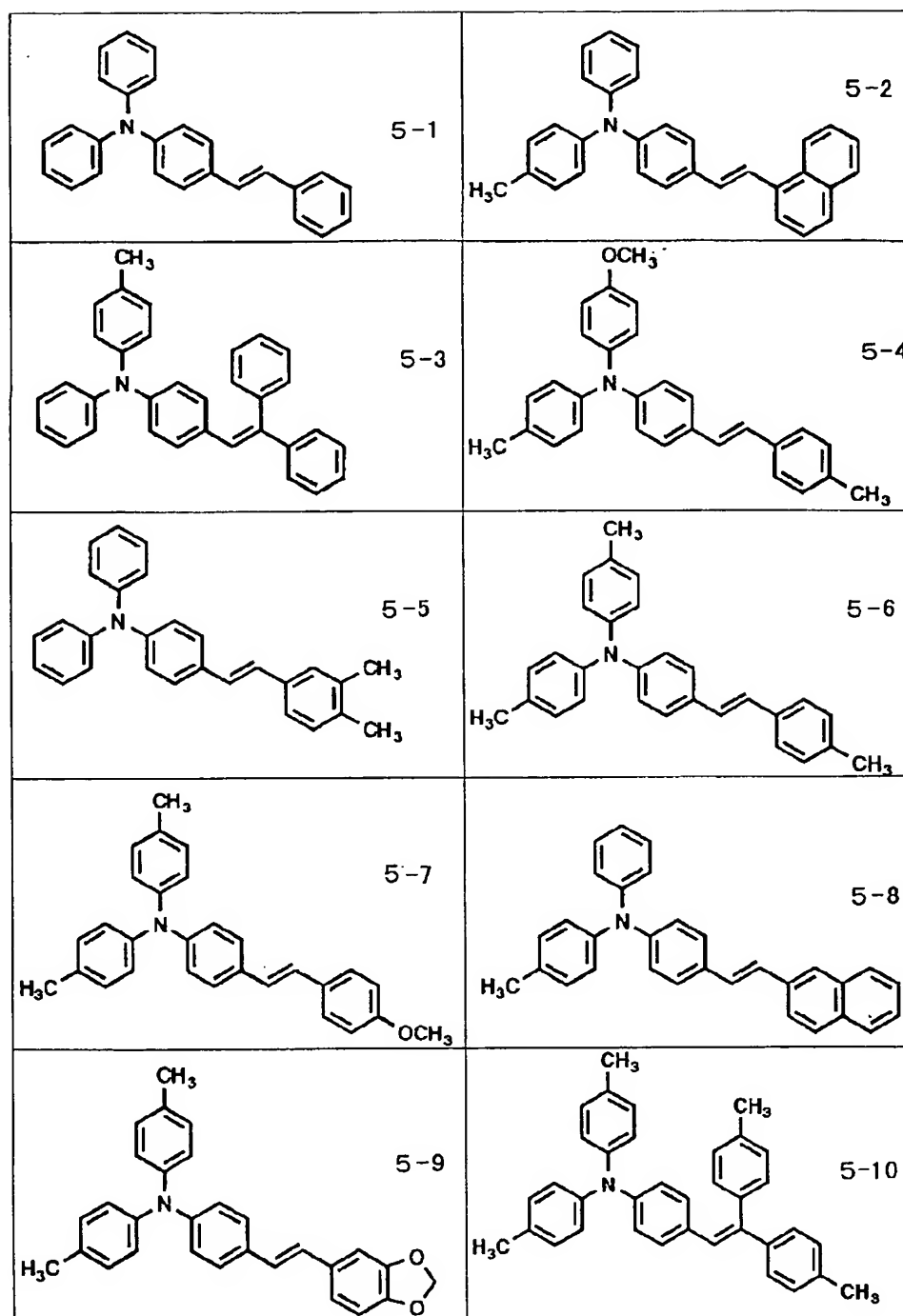
【図12】



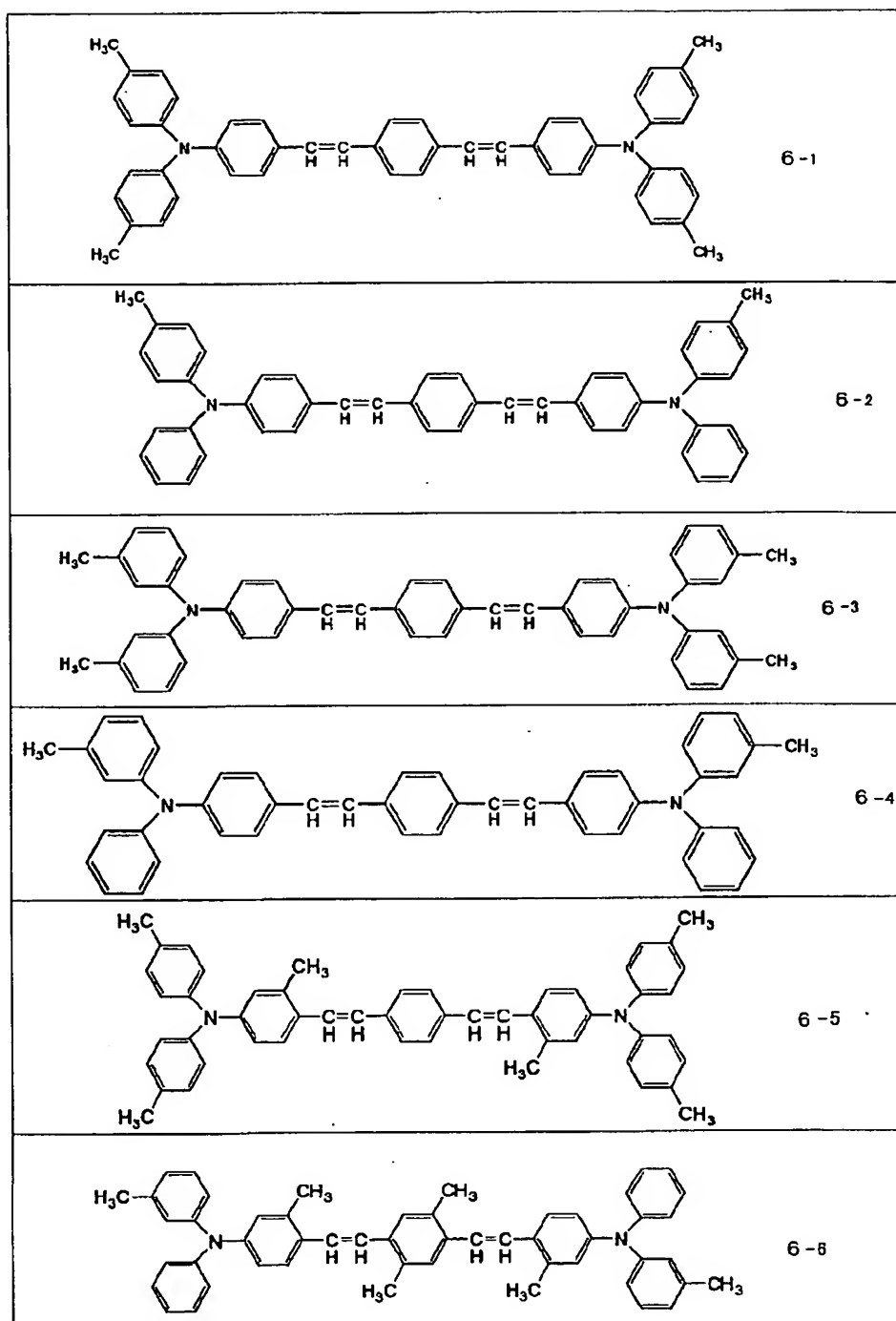
【図13】



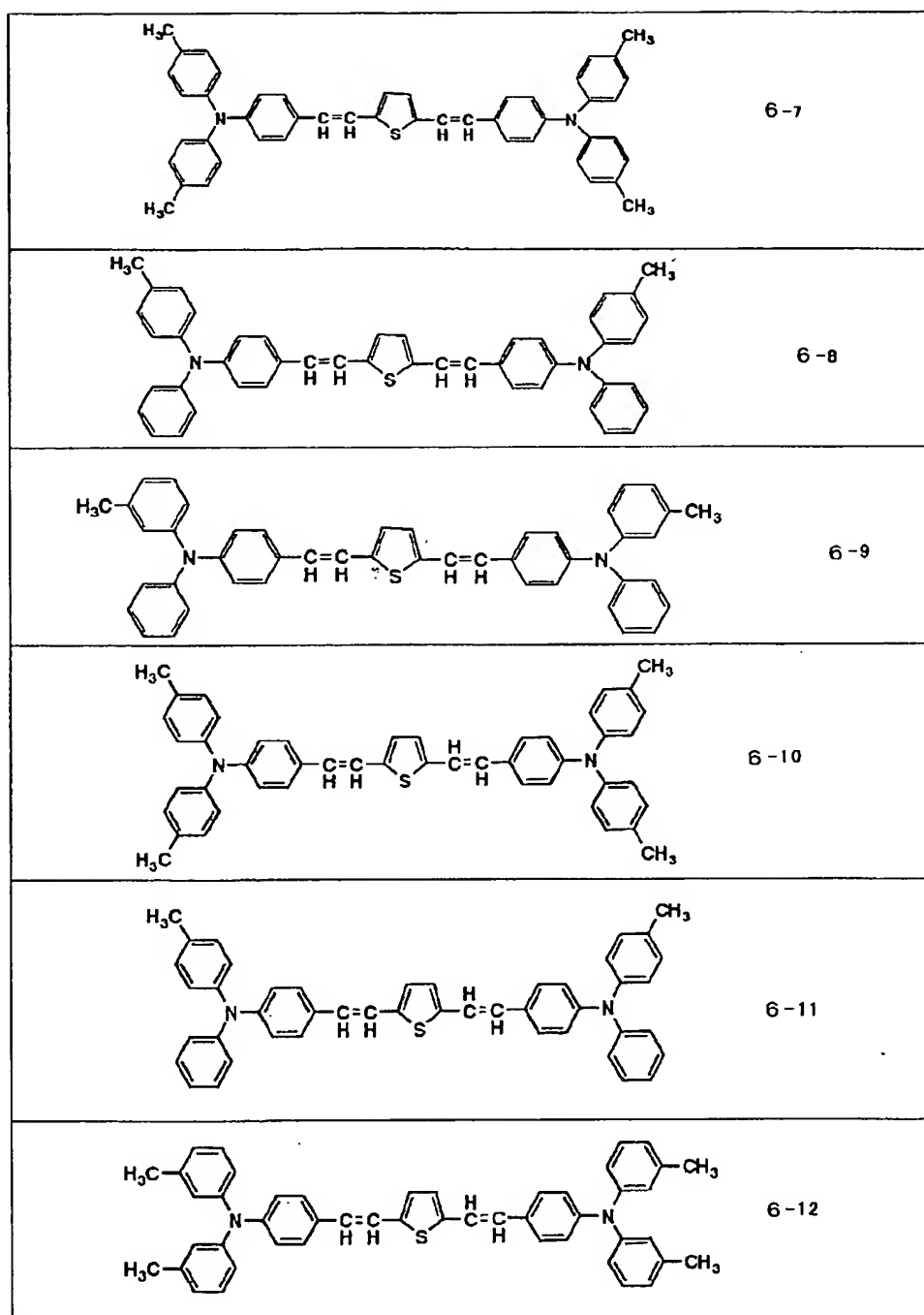
【図14】



【図15】

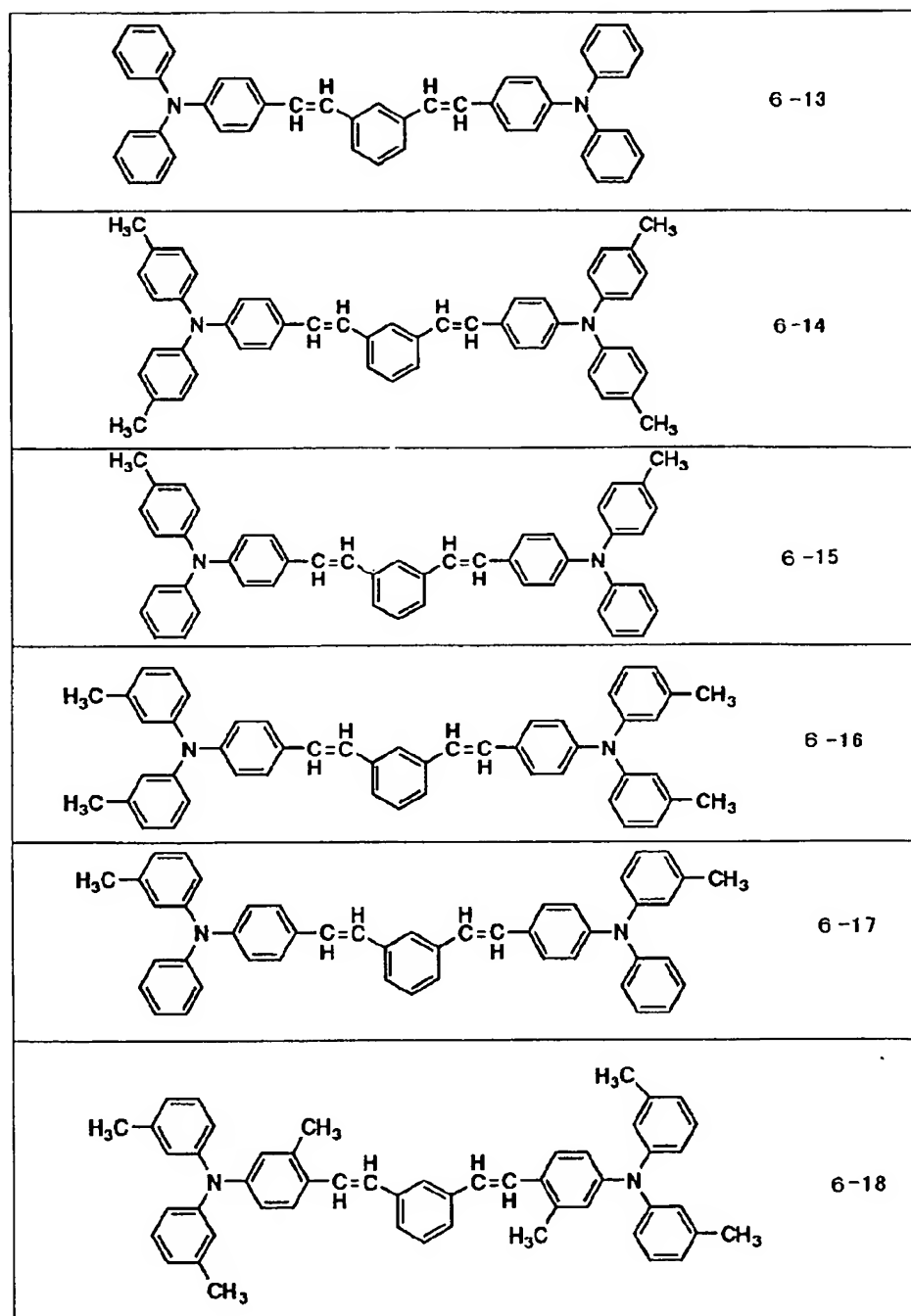


【図16】

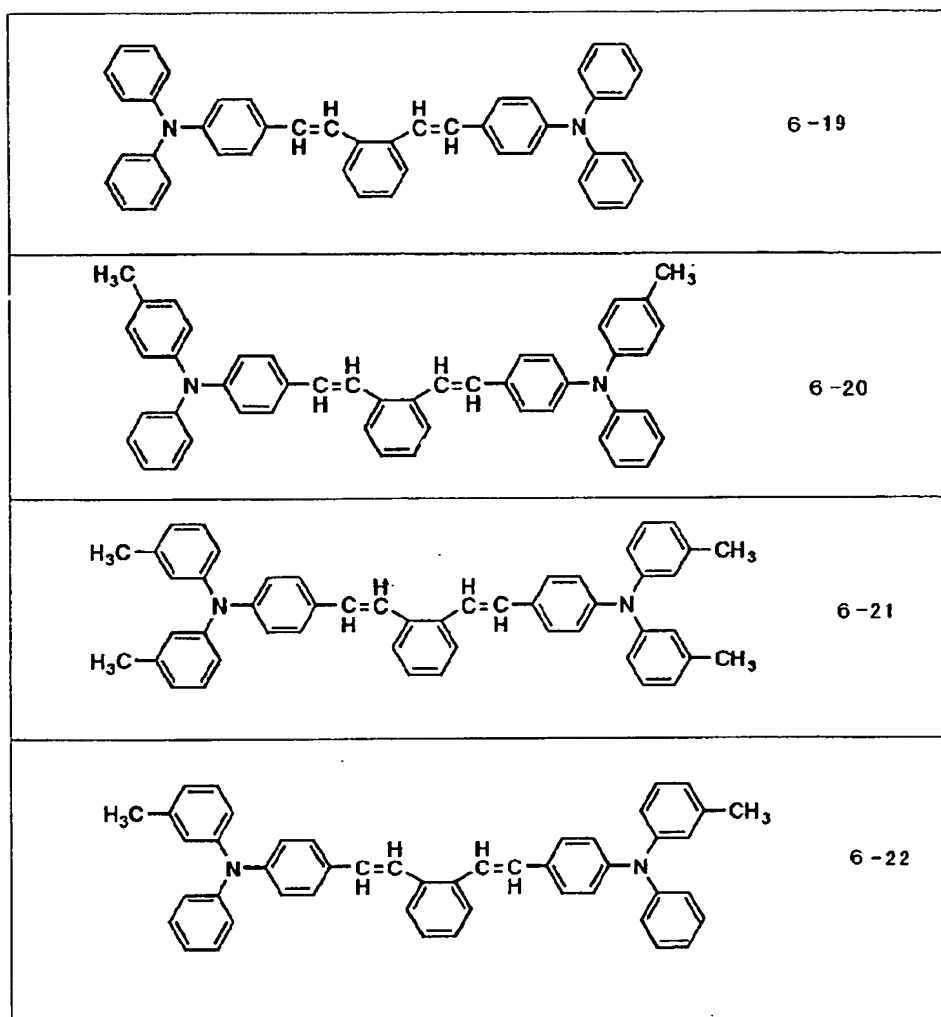




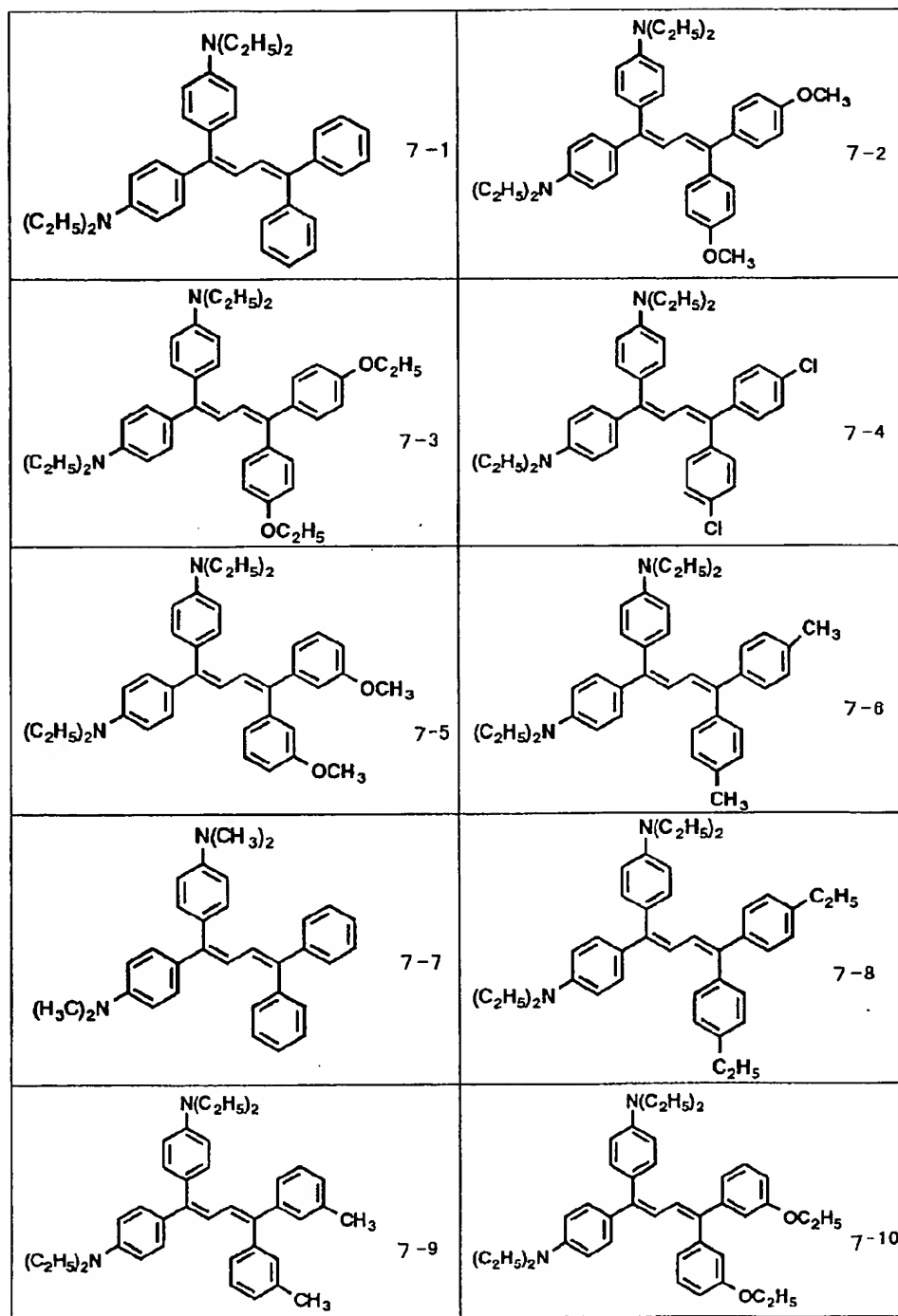
【図17】



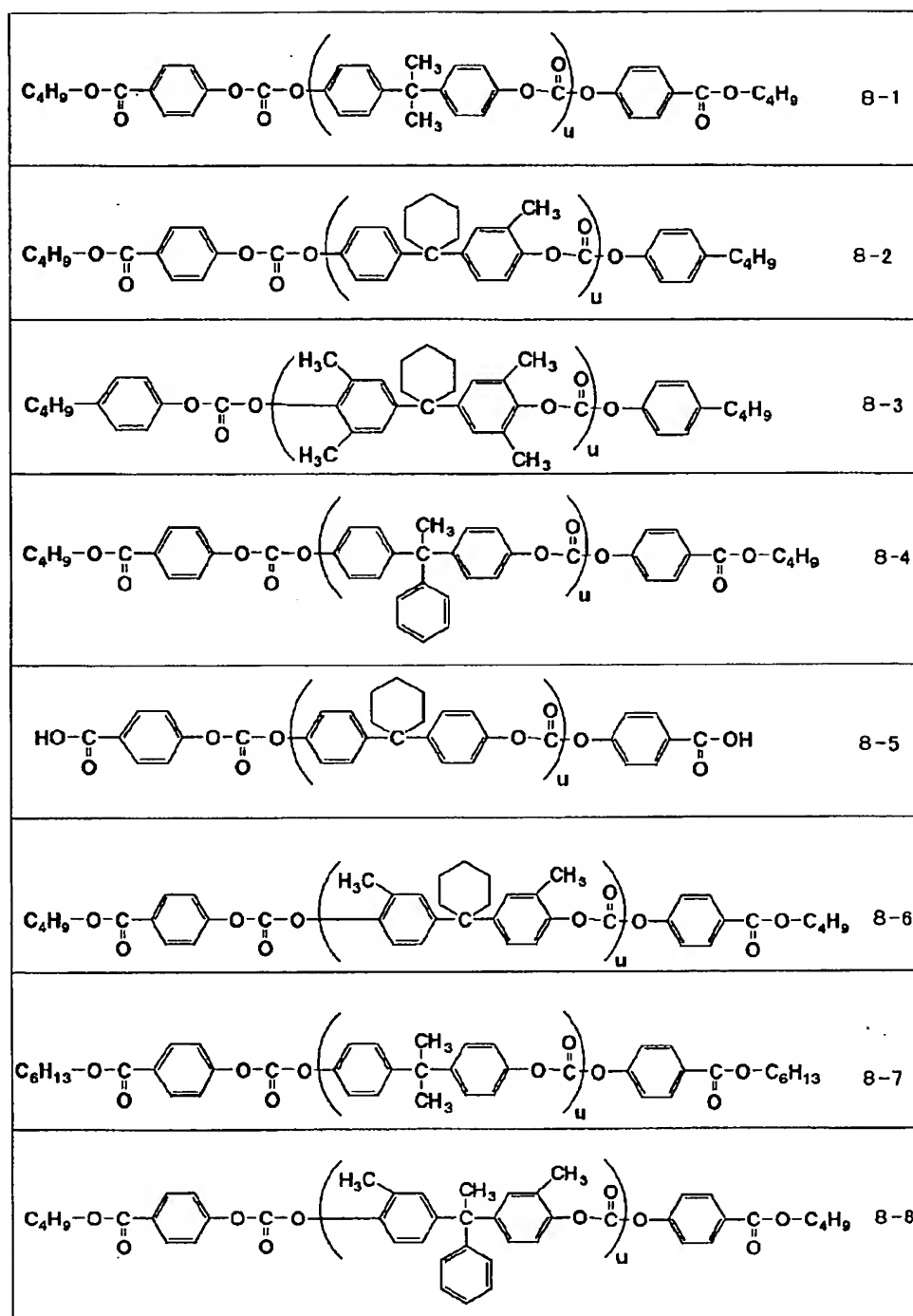
【図18】



【図19】



【図20】



【図23】

単層型 感光体		電荷発生 物質	電荷輸送 物質	バインダー	その他
試料1	実施例11	製造例1	2-1	8-1/9= 8/2	酸化防止剤有り レベリング剤有り
試料2	実施例12	製造例1	3-1	"	"
試料3	実施例13	製造例1	5-1	"	"
試料4	実施例14	製造例1	6-1	"	"
試料5	実施例15	製造例1	7-1	"	"
試料6	比較例6	比較製造 例1	2-1	"	"
試料7	比較例7	製造例1	10	"	"
試料8	比較例8	製造例1	2-1	PCZ-200	"
試料9	比較例9	製造例1	2-1	8-1/9= 8/2	酸化防止剤無し レベリング剤有り
試料10	比較例10	製造例1	2-1	"	酸化防止剤有り レベリング剤無し

---

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

FI

C08L 69/00

C08L 69/00

G03G 5/05

101

G03G 5/05

101

104

104

5/147

504

5/147

504